

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-228574

(43) 公開日 平成4年(1992)8月18日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 3 C 16/44

識別記号

庁内整理番号

7325-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数24(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平3-103751

(22) 出願日 平成3年(1991)4月8日

(31) 優先権主張番号 5 0 7 8 2 9

(32) 優先日 1990年4月12日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 591094387

ザ ユニバーシティー オブ コロラド
フアウンデーション

THE UNIVERSITY OF C
OLORADO FOUNDATION

アメリカ合衆国 80306 コロラド州、ボ
ウルダー、ユニバーシティー アビニュー
1305

(72) 発明者 ロバート イー シーバーズ

アメリカ合衆国 80304 コロラド州、ボ
ウルダー、ノーススター コート 655

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超臨界流体溶液を用いた化学的蒸着法

(57) 【要約】

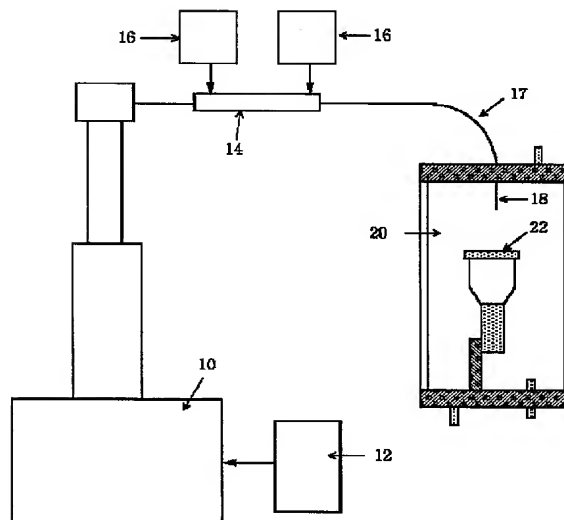
【目的】 超臨界流体と化学的気相蒸着法を組み合わせ
て使用することにより、基板上に所望の物質のフィルム
を蒸着させるための改良された方法を提供すること。

【構成】 下記の工程を含むことを特徴とする、基板上
に所望の物質のフィルムを蒸着させるための超臨界流体
溶液を用いた化学的蒸着法。

(a) 超臨界流体に、試薬を溶解して超臨界溶液を生成
する工程、

(b) 超臨界溶液を迅速に膨張させて、超臨界溶液に溶
解している試薬を含有する蒸気またはエアロゾルを生成
する工程、

(c) 基板表面またはその近傍で、蒸気またはエアロゾ
ル中に化学反応を起こし、基板表面上での化学反応によ
り所望の物質のフィルムを蒸着させる工程。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の工程(a)～(c)を含むことを特徴とする、基板上に所望の物質のフィルムを蒸着させるための超臨界流体溶液を用いた化学的蒸着法。

(a) 少なくとも一種の溶媒からなる超臨界流体に、少なくとも一種の試薬を溶解して超臨界溶液を生成する工程；ただし、i) 少なくとも一種の試薬は、前記溶媒と反応して所望の物質を生成することが可能であるか、または前記溶媒と反応して所望の物質を生成することが可能である化合物の前駆体であり、あるいはi) 超臨界溶液には少なくとも一種の別の試薬が溶解しており、その別の試薬は、前記少なくとも一種の試薬または前記少なくとも一種の試薬が前駆体である化合物と反応して所望の物質を生成することが可能であるか、あるいは前記少なくとも一種の試薬もしくは前記少なくとも一種の試薬が前駆体である化合物と反応して所望の物質を生成することが可能である化合物の前駆体である。

(b) 超臨界溶液を迅速に膨張させて、超臨界溶液に溶解している少なくとも一種の試薬および少なくとも一種の溶媒、ならびに別の試薬が溶解している場合はそれらの試薬を含有する蒸気またはエアロゾルを生成する工程。

(c) 基板表面または基板表面近傍で、前記蒸気またはエアロゾル中に化学反応を起こし、基板表面上での化学反応により所望の物質のフィルムを蒸着させる工程。

【請求項2】 前記少なくとも一種の試薬またはこの試薬から得られた化合物が、前記少なくとも一種の溶媒と反応して所望の物質を生成する請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記少なくとも一種の別の試薬が超臨界流体に溶解し、前記少なくとも一種の別の試薬またはこの試薬から得られた化合物が、前記少なくとも一種の試薬またはこの試薬から得られた化合物と反応して所望の物質を生成する請求項1記載の方法。

【請求項4】 レストリクターオリフィスを通過させることによって超臨界溶液を迅速に膨張させる請求項1記載の方法。

【請求項5】 迅速に膨張させた超臨界溶液が蒸気状である請求項4記載の方法。

【請求項6】 迅速に膨張させた超臨界溶液がエアロゾル状である請求項4記載の方法。

【請求項7】 蒸気またはエアロゾルのうちの少なくとも一方を酸化または還元することによって、化学反応及びフィルムの蒸着を誘起する請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記少なくとも一種の試薬を前記少なくとも一種の溶媒によって、酸化または還元する請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記少なくとも一種の試薬を前記少なくとも一種の別の試薬によって、酸化または還元する請求項7記載の方法。

【請求項10】 蒸気またはエアロゾルの少なくとも一

成分を熱分解することによって、化学反応及びフィルムの蒸着を誘起する請求項1記載の方法。

【請求項11】 蒸気またはエアロゾルの少なくとも一成分を加水分解することによって、化学反応及びフィルムの蒸着を誘起する請求項1記載の方法。

【請求項12】 蒸気またはエアロゾルの少なくとも一成分に電磁線を照射することによって、化学反応及びフィルムの蒸着を誘起する請求項1記載の方法。

【請求項13】 蒸気またはエアロゾルの少なくとも一成分をイオン化することによって、化学反応及びフィルムの蒸着を誘起する請求項1記載の方法。

【請求項14】 イオン化を電磁線、電子衝撃または化学的手段によって行う請求項13記載の方法。

【請求項15】 蒸気またはエアロゾルをプラズマ中を通過させることによって、化学反応及びフィルムの蒸着を誘起する請求項1記載の方法。

【請求項16】 プラズマが、直流、高周波またはマイクロ波放電によって発生する請求項15記載の方法。

【請求項17】 さらに、蒸着フィルムを酸化剤に暴露する工程を含む請求項1記載の方法。

【請求項18】 さらに、蒸着フィルムを酸化プラズマに暴露する工程を含む請求項1記載の方法。

【請求項19】 さらに、蒸着フィルムを高温下で水蒸気に暴露する工程を含む請求項1記載の方法。

【請求項20】 超臨界流体がn-ペンタンを含む請求項1記載の方法。

【請求項21】 超臨界溶液がn-ペンタンに溶解したY(thd)₃、Ba(thd)₂およびCu(thd)₃を含む請求項20記載の方法。

【請求項22】 基板の温度または基板を配置した蒸着室の温度を変えることによって、フィルムの蒸着速度を変化させる請求項1記載の方法。

【請求項23】 基板の温度または基板を配置した蒸着室の温度を変えることによって、蒸着フィルムの物理的性質を変化させる請求項1記載の方法。

【請求項24】 下記工程(a)～(d)を含むことを特徴とする、基板上に所望の物質のフィルムを付着させるための超臨界流体溶液を用いた化学的蒸着法。

(a) 少なくとも一種の溶媒からなる超臨界流体に、少なくとも一種の試薬を溶解して超臨界溶液を生成する工程。

(b) 超臨界溶液を迅速に膨張させて、前記少なくとも一種の試薬及び少なくとも一種の溶媒を含有する蒸気またはエアロゾルを生成する工程。

(c) 前記少なくとも一種の試薬または少なくとも一種の試薬がその前駆体である化合物と反応して所望の物質を生成することの出来る、あるいは前記少なくとも一種の試薬または少なくとも一種の試薬がその前駆体である化合物と反応して所望の物質を生成することの出来る化合物の前駆体である少なくとも一種の別の試薬が溶解し

ているガスと、蒸気またはエアロゾルを混合する工程。

(d) 基板表面または基板表面近傍で、前記混合物に化学反応を起こし、基板表面上での化学反応により所望の物質のフィルムを蒸着させる工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超臨界流体溶液を使用して、基板上に所望の物質のフィルムを化学的に蒸着させる方法に関する。本発明の方法は、超臨界流体による運搬と化学的気相蒸着法が組み合わさった方法であり、超伝導体、絶縁体、触媒、保護被膜、光学フィルム等のフィルムを形成するのに特に有用である。

【0002】

【従来の技術】基板表面上に薄膜を形成するために用いられる有効な化学的気相蒸着法(CVD法)が数多くある。フィルムの化学的気相蒸着においては、しばしば2種以上の試薬を使用する必要がある、そして、用いられる試薬の化学量論比は、高品質の薄膜を製造するにあたって大変重要なポイントの一つである。しかし、多くの化学的気相蒸着法においては、気相内または基板表面で反応して基板表面上に薄膜を形成する出発原料として、揮発性及び半揮発性試薬が使用されている。原料としてそれぞれ異なった揮発性試薬を使用する場合、これらの試薬の不十分な混合及び／または個々の試薬タンクにおける試薬の蒸気圧の変化、温度の変動、試薬の分解等によって、基板表面における試薬の化学量論比及び均質性を制御することは困難である。化学的気相蒸着法以外の薄膜形成の方法、例えば、スパッタリング、レーザー蒸着、電子ビーム蒸着等においては、非揮発性物質が使用されるが、それらは極端に反応が遅く、エネルギーの効率性という観点からは不都合である。したがって、試薬の化学量論比及び均質性の制御がより改善され、比較的反応が迅速でかつ使用に際して効率よくエネルギーが消費される薄膜形成のための蒸着法への需要が高まっている。

【0003】また、薄膜、粉末あるいは繊維を製造する際に、超臨界流体溶液を使用することは知られている。例えば、スミスの米国特許第4,582,731号が開示している方法は、固体物質を高温下超臨界流体溶液に溶解し、次にこの溶液をオリフィスを通して比較的圧力の小さい領域内へと迅速に膨張させることによって、固体のフィルムを蒸着させかつ微粉末を形成する方法である。本発明において使用される化学的方法(詳細は後述する)と比較して、スミスの文献は、フィルム形成のための溶媒の蒸発といったような、単に物理的な方法を開示しているにすぎない。同様の方法が、ピーターソン等によって「高分子工学及び科学」、第27巻22号1693~1697ページ(1987)に開示され、更にマトソン等により「工業的及び工学的化学研究」第26巻2298~2306ページに開示されている。しかし、

これらの方法は蒸着される物質が超臨界流体に溶解しなくてはならないという点が不都合であり、超臨界流体を用いる既知の方法は、上述の化学的気相蒸着法の欠点を解決するものではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、基板上に所望の物質のフィルムを蒸着させるための改良された方法を提供することにある。本発明の他の目的は、超臨界流体と化学的気相蒸着法を組み合わせることで使用することにより、基板上にフィルムを蒸着させる方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、基板上にフィルムを蒸着させる方法で、非揮発性または揮発性試薬が用いられ、蒸着工程中の試薬の制御がより改良されている方法を提供することにある。

【0005】本発明の付加的な目的は、蒸着フィルムが基板内に拡散したり、あるいは基板物質が蒸着フィルム内に拡散したりすることが殆どまたは全く起こらないように温度を低くした状態で、高品質のフィルムを高速で蒸着させる方法を提供することにある。また、本発明の目的は、超伝導体、絶縁体、触媒、保護皮膜、光学フィルムなどの薄膜を蒸着させる方法を提供することにある。これら本発明の目的は、所望の物質のフィルムを基板上に蒸着させるための本発明の方法によって達成される。本発明の方法は、少なくとも一種の溶媒からなる超臨界流体に、少なくとも一種の試薬を溶解させて超臨界溶液を形成することを含む。

【0006】第一の態様においては、少なくとも一種の試薬は、溶媒と反応し所望の物質を形成することが可能であるか、または溶媒と反応し所望の物質を形成することの可能な化合物の前駆体である。第二の態様においては、超臨界溶液内には少なくとも一種の別の試薬が溶解しており、この別の試薬は、第一の試薬もしくは第一の試薬が前駆体である化合物と反応可能であるか、または第一の試薬もしくは第一の試薬が前駆体である化合物と反応可能である化合物の前駆体である。

【0007】本発明の方法は、さらに、迅速に超臨界溶液を膨張させ、超臨界溶液に溶解した第一の試薬および溶媒ならびに別の試薬が溶解している場合はそれらの試薬を含有する蒸気またはエアロゾルを生成し、基板表面のもしくは基板表面近傍の蒸気またはエアロゾル内で化学反応をおこし、基板表面上での化学反応の結果所望の物質のフィルムを蒸着させる方法を含む。

【0008】第三の態様においては、一種またはそれ以上の試薬を超臨界流体に溶解し、得られた超臨界溶液を膨張させ、そこで生成した蒸気またはエアロゾルを化学反応が起きる前に、一種またはそれ以上の別の試薬を含有するガスと混合する。

【0009】このように、本発明の方法では、試薬またはそれらの前駆体を超臨界流体で運搬し、その後、超臨界溶液を迅速に膨張させ、基板表面または近傍で化学反

応を起こし、基板上に固型状態のフィルムを蒸着させる。本発明の方法においては、化学反応によって所望の物質を形成することが可能であるか、または化学反応によって所望の物質を形成することが可能な化合物の前駆体である試薬であり、かつ、超臨界流体に溶解する試薬であるならば、どんな試薬でも使用できる。超臨界流体の使用によって、本発明の方法において使用される試薬の初期化学量論比を厳密に制御することが可能となり、それによって高品質なフィルムが蒸着可能となる。

【0010】本発明の方法は、さらに、蒸着速度が早く、比較的低い温度で所望の物質の蒸着を行うことができるという利点を有する。この低温での蒸着によって、蒸着される物質と基板間の相互拡散を防ぐことができる。前述の目的を含む本発明の目的および利点は、次に述べる詳細な説明によって更に充分理解されるであろう。

【0011】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、下記の工程(a)～(c)を含むことを特徴とする、基板上に所望の物質のフィルムを蒸着させるための超臨界流体溶液を用いた化学的蒸着法が提供される。

【0012】(a) 少なくとも一種の溶媒からなる超臨界流体に、少なくとも一種の試薬を溶解して超臨界溶液を生成する工程；ただし、i) 少なくとも一種の試薬は、前記溶媒と反応して所望の物質を生成することが可能であるか、または前記溶媒と反応して所望の物質を生成することが可能である化合物の前駆体であり、あるいはii) 超臨界溶液には少なくとも一種の別の試薬が溶解しており、その別の試薬は、前記少なくとも一種の試薬または前記少なくとも一種の試薬が前駆体である化合物と反応して所望の物質を生成することが可能であるか、あるいは前記少なくとも一種の試薬もしくは前記少なくとも一種の試薬が前駆体である化合物と反応して所望の物質を生成することが可能である化合物の前駆体である。

【0013】(b) 超臨界溶液を迅速に膨張させて、超臨界溶液に溶解している少なくとも一種の試薬および少なくとも一種の溶媒、ならびに別の試薬が溶解している場合はそれらの試薬を含有する蒸気またはエアロゾルを生成する工程。

【0014】(c) 基板表面または基板表面近傍で、前記蒸気またはエアロゾル中に化学反応を起こし、基板表面上での化学反応により所望の物質のフィルムを蒸着させる工程。

【0015】また、本発明によれば、下記工程(a)～(d)を含むことを特徴とする、基板上に所望の物質のフィルムを付着させるための超臨界流体溶液を用いた化学的蒸着法が提供される。

【0016】(a) 少なくとも一種の溶媒からなる超臨

界流体に、少なくとも一種の試薬を溶解して超臨界溶液を生成する工程。

【0017】(b) 超臨界溶液を迅速に膨張させて、前記少なくとも一種の試薬及び少なくとも一種の溶媒を含有する蒸気またはエアロゾルを生成する工程。

【0018】(c) 前記少なくとも一種の試薬または少なくとも一種の試薬がその前駆体である化合物と反応して所望の物質を生成することの出来る、あるいは前記少なくとも一種の試薬または少なくとも一種の試薬がその前駆体である化合物と反応して所望の物質を生成することの出来る化合物の前駆体である少なくとも一種の別の試薬が溶解しているガスと、蒸気またはエアロゾルを混合する工程。

【0019】(d) 基板表面または基板表面近傍で、前記混合物に化学反応を起こし、基板表面上での化学反応により所望の物質のフィルムを蒸着させる工程。

【0020】以下、本発明について詳述する。

【0021】本発明の方法は、超臨界流体による運搬と化学的気相蒸着技術を組み合わせることによって、所望の物質のフィルムを基板表面上に化学的に蒸着(chemically deposit)させる方法である。さらに詳細に述べると、前記の所望の物質を形成するための試薬または試薬の前駆体は、超臨界流体溶液で基板表面に運搬される。超臨界流体の使用によって試薬またはその前駆体の化学量論比は厳密に制御され、それによって、次に述べる化学反応が均質で高品質な蒸着物質のフィルムを生成する。超臨界溶液は、迅速に膨張し、基板表面または基板表面近傍で反応体またはその前駆体を含有する蒸気またはエアロゾルを生成し、誘起された化学反応によって基板表面上に所望のフィルムの蒸着(deposit)が起こる。使用に供される試薬は、反応によって所望の物質を生成し、この物質がフィルム状に蒸着されるが、このことが本発明の重要な特徴である。

【0022】本発明によると、少なくとも一種の試薬が、少なくとも一種の溶媒からなる超臨界流体に溶解して超臨界溶液を形成している。超臨界流体は、ゾンタグ等著の「熱力学入門—伝統的熱力学および統計的熱力学」(John Wiley & Sons 1982年、第2版、40ページ)のように、従来技術においてもよく知られており、一般的に、飽和流体と飽和蒸気の状態が等しい稠密ガスといわれている。

【0023】表1は、種々の超臨界溶媒をそれぞれの臨界圧力、温度および溶媒濃度と共にリストアップしたものであり、これら溶媒は特に本発明の方法での使用に適したものである。

【0024】

【表1】

超 臨 界 溶 媒 例				
化 合 物	沸 点 (°C)	温 度 (°C)	臨界圧力 (atm)	臨界濃度 (g/cm ³)
CO ₂	-78.5	31.3	72.9	0.448
NH ₃	-33.35	132.4	112.5	0.235
H ₂ O	100.00	374.15	218.3	0.315
N ₂ O	-88.56	36.5	71.7	0.45
メタン	-164.00	-82.1	45.8	0.2
エタン	-88.63	32.28	48.1	0.203
エチレン	-103.7	9.21	49.7	0.218
プロパン	-42.1	96.67	41.9	0.217
ペンタン	36.1	196.6	33.3	0.232
ベンゼン	80.1	288.9	48.3	0.302
メタノール	64.7	240.5	78.9	0.272
エタノール	78.5	243.0	63.0	0.276
イソプロパノール	82.5	235.3	47.0	0.273
イソブタノール	108.0	275.0	42.4	0.272
クロロトリフルオロメタン	31.2	28.0	38.7	0.579
モノフルオロメタン	78.4	44.6	58.0	0.3
トルエン	110.6	320.0	40.6	0.292
ピリジン	115.54	347.0	55.6	0.312
シクロヘキサン	80.74	280.0	40.2	0.273
m-クレゾール	202.2	433.3	45.0	0.346
デカリン	195.65	391.0	25.8	0.254
シクロヘキサノール	155.65	356.0	38.0	0.273
o-キシレン	144.4	357.0	35.0	0.284
テトラリン	207.57	446.0	34.7	0.309
アニリン	184.13	426.0	52.4	0.34

【0025】本発明の方法に用いる適当な溶媒を選択することは、本発明にとって一つの重要なポイントである。蒸着物質の均質で非粒状のフィルムを形成するために、最少の液滴でかつ分子クラスターの形成を最少に抑えつつ溶媒を迅速に膨張させなくてはならない。また、溶媒は、溶媒中に溶解している試薬と相溶性を有してはならない。詳しくは後述するが、所望物質を形成するにあたって、溶媒は、溶媒中に溶解している一種またはそれ以上の試薬、あるいはこのような試薬から得られた化合物と反応する場合もある。さらに、超臨界溶液が膨張すると同時に、試薬を均質に運搬し基板上に迅速にフィルムを形成するために、試薬は超臨界流体に十分溶解することも重要なことである。溶解度は、超臨界溶媒の温度、圧力および組成に左右される。通常、溶解度と密度の関係は単純であり、溶解度は大体個々の溶媒の密度に比例している。しかしながら、溶解度、温度および圧力の関係はもっと複雑であり、流体がほぼ臨界温度にある場合、圧力の小さな変動が密度および溶解度に大きな変動をもたらす。圧力がほぼ臨界圧力にある場合、大部分の溶媒は温度が上昇するにつれて溶解度が減少する。なぜならば、溶媒の密度が温度の上昇と共に下がるからである。さらに、もし溶媒の温度が上昇しそこで溶質の蒸気圧がかなり大きくなると、溶解度は上昇する。

【0026】化学蒸着において有用でありうる多くの試薬は、種々の流体や気体に不溶であったり、あるいはごくわずかな溶解度しか示さない。しかし、同じ試薬がしばしば超臨界流体においては溶解度の上昇を示す。このように、従来の化学的気相蒸着法と比較して、本発明の方法においては、超臨界流体の高溶媒化力ゆえに広範囲の試薬を用いることができる。臨界温度がほぼ室温（25℃）である超臨界流体は、高温において不安定である試薬用の溶媒として特に使用に適している。臨界温度がほぼ室温である多くの超臨界流体は、比較的無極性でありそれゆえにこれら臨界流体だけでは無極性の化合物の溶解にのみ役立つが、この限界は本発明の方法において幾つかの方法で克服される。

【0027】例えば、メタノールのような極性の変性剤を超臨界流体の極性を増加するために添加する。もう一つの方法として、反応性化合物の前駆体である無極性化合物を試薬として用いることも可能である。例えば、有機金属化合物は、金属含有蒸着物の前駆体であり、本発明の方法において金属酸化物セラミックフィルムや他の金属含有フィルムの蒸着に特に適していることが判明した。有機金属化合物および金属-有機の複合物が、金属含有試薬の供給源として重要である。というのは、多くの無機金属含有塩はイオン性であり変性超臨界流体にさえもかなり不溶であるからである。

【0028】本発明の方法によると、少なくとも一種の試薬を少なくとも一種の溶媒からなる超臨界流体に溶解し、超臨界溶液を形成する。本発明の方法の一態様においては、試薬は溶媒と反応して所望の物質を生成することが可能であるか、または溶媒と反応し所望の物質を生成することが可能である化合物の前駆体である。

【0029】例えば、超臨界流体が亜酸化窒素からなり、試薬が一種またはそれ以上の金属前駆体からなる場合、この亜酸化窒素は、金属前駆体を正確な化学量論比で基板へ運搬するだけでなく、有機金属化合物の酸化剤としても働き、セラミック金属酸化物の蒸着フィルムを形成する。例えば、プラズマ発生による N_2O 励起が蒸着槽内の溶媒の酸化力を増加させる。他に化学的反應をする超臨界流体の例として、金属前駆体と反応して金属炭酸塩を形成可能な二酸化炭素ならびに種々の試薬と反応してフィルム含有酸化物および／またはフィルム含有水酸化物を形成する水が挙げられる。

【0030】本発明の方法のもう一つの態様としては、試薬は所望の物質を生成するには超臨界流体溶媒と反応しない。しかし、この態様においては、超臨界溶液には少なくとも一種の別の試薬が溶解しており、この少なくとも一種の別の試薬は、第一の試薬もしくは第一の試薬から得られる化合物と反応して所望の物質を生成することが可能であるか、または第一の試薬もしくは第一の試薬から得られる化合物と反応して所望の物質を生成することのできる化合物の前駆体である。例えば、金属酸化物化合物を形成する金属反応体の前駆体である二種またはそれ以上の有機金属化合物がペンタンのような不活性超臨界流体に溶解していてもよく、所望のフィルムを蒸着させるために、超臨界溶液を膨張すると同時にこれらの有機金属化合物間に化学反応が誘起される。本発明の方法においては、このペンタン超臨界流体溶媒によって、有機金属化合物の化学量論比を厳密に制御することが可能となり、それによって高品質のフィルムが提供される。

【0031】試薬が超臨界流体溶媒と反応する態様または前記の試薬とは別の試薬が超臨界溶液に溶解している態様のいずれの態様においても、一種またはそれ以上の触媒化合物がこの超臨界流体に溶解しているか、あるいは基板表面または基板表面近傍で反応系に添加される。当業者には明かなように、種々の触媒化合物がこの方法において用いることができる。

【0032】本発明の方法によると、超臨界溶液は、迅速に膨張し、超臨界溶液に溶解した試薬、溶媒および前記以外の試薬を含有する蒸気またはエアロゾルを生成する。好ましい態様においては、超臨界溶液は、従来の方法にしたがってレストリクターオリフィスまたはレストリクターノズルを通過させて迅速に膨張する。第一の好ましい態様においては、レストリクターオリフィスは、内径が約5～40ミクロンの範囲にあり、長さが約1～

10cmの範囲にある毛管溶融シリカ管材からなる。第二の好ましい態様においては、レストリクターオリフィスはレーザーで穴を開けたフォイルレストリクターからなり、オリフィスの直径は約1～10ミクロンでオリフィスの長さ（ホイルの厚さ）は約0.1～1mmである。超臨界溶液がオリフィスから放出される際、この溶液は試薬と溶媒の個々の分子または小さなクラスターを生成しながら実質的に気化される。蒸気またはエアロゾルの微粉末の成分は、基板表面または基板表面近傍の化学反応に迅速に参加し、所望のフィルムを生成する。

【0033】本発明の第三の態様においては、少なくとも一種の試薬が少なくとも一種の溶媒からなる超臨界流体に溶解し、超臨界溶液を形成している。この超臨界溶液は迅速に膨張し、超臨界溶液に溶解している試薬および溶媒、ならびに前記以外の試薬を溶解している場合はそれらの試薬を含有する蒸気またはエアロゾルを生成する。この蒸気は、次に一種またはそれ以上の別の試薬を含有する気体と混合される。超臨界溶液に含有された試薬は、前記気体に含まれる少なくとも一種の別の試薬と、もしくは前記の少なくとも一種の別の試薬から得られた化合物と反応して所望の物質を形成することが可能であるか、または前記気体に含まれる少なくとも一種の別の試薬と、あるいは前記少なくとも一種の別の試薬から得られた化合物と反応して所望の物質を形成することが可能である化合物の前駆体である。得られた混合物に含有されたこれら試薬は、基板表面または基板表面近傍で化学反応に迅速に参加して所望のフィルムを形成する。

【0034】当業者には明かなように、化学反応とフィルムの蒸着は数多くの方法で誘起される。蒸気またはエアロゾル中の少なくとも一成分を酸化または還元することによって化学反応とフィルム蒸着を誘起する方法もあり、その例として、溶媒または超臨界流体溶液に溶解している少なくとも一種の別の試薬によって試薬を酸化または還元する例がある。もう一つは、蒸気またはエアロゾル中の少なくとも一成分を熱分解することによって化学反応およびフィルム蒸着を誘起する方法である。例えば、蒸気もしくはエアロゾルおよび／またはフィルムが蒸着される基板を高温で加熱する例がある。他の態様においては、化学反応とフィルム蒸着は蒸気またはエアロゾル中の少なくとも一成分の加水分解、蒸気もしくはエアロゾルおよび／またはこれらのうちの少なくとも一成分に電磁線を照射することによって、または蒸気またはエアロゾル中の少なくとも一成分のイオン化によって誘起される。好適なイオン化の方法は、従来からよく知られており、とりわけ電磁線、電子衝撃または化学的手段からなっている。さらに、化学反応およびフィルム蒸着は、蒸気またはエアロゾルを、例えば、直流、高周波またはマイクロ波放電によって生じたプラズマを通過させて誘起させる。紫外線光分解もまた、本発明の方法の

化学反応およびフィルム蒸着を誘起するのに使用される。化学反応及びフィルム蒸着を誘起するこれらの方法の多くは、蒸気またはエアロゾル中に形成される分子クラスターを分解する役目も果たしている。

【0035】図1は、本発明の方法を実施するにあたっての使用に好適な装置の略図を示している。図1の装置には、まず溶媒タンク12から供給される超臨界流体溶媒を加圧する超臨界流体ポンプ10がある。さらに、溶液タンク14があり、この溶液タンクには、超臨界流体ポンプ10から超臨界溶媒および試薬タンク16から一種またはそれ以上の試薬が供給される。この溶液タンク14は、管路17と連結していて、この管路が、付着室20での超臨界流体溶液の迅速な膨張のために、超臨界流体溶液をレストリクターオリフィス18に送り出す。蒸着室20では、蒸着フィルムを受け取る基板22が、レストリクターオリフィスの近くに配置される。

【0036】本発明の方法を実施するにあたって、図1に示した装置は、次のように使用する。溶媒タンク12からの好適な溶媒は、超臨界流体ポンプ10に供給されそこで加圧される。さらに試薬タンク16から一種またはそれ以上の試薬が、所望の物質のフィルムを形成するのに適当な化学量論量、または所望の物質のフィルムを形成するための化学物を供給するのに適当な化学量論量、溶液タンク14に供給される。本発明の方法によって化学量論比の制御が正確に行なわれるため、高品質のフィルムが生成される。溶液タンクは、次に超臨界流体ポンプ10からの加圧された溶媒で加圧され、溶液タンク14の内容物は溶媒の臨界温度以上に加熱されて（加熱方法については示していない）超臨界溶液を形成する。この超臨界溶液はライン17を通してレストリクターオリフィス18へ送られる。このレストリクターオリフィス18は、例えば溶液タンク14での圧力を保持する溶融シリカ毛管レストリクターで構成されている。超臨界溶液がレストリクターオリフィスを通して放出されると、溶液は迅速に膨張され、試薬および溶媒の個々の分子または小さいクラスターを形成しながら蒸気または非常に細かいエアロゾルが生成される。この蒸気またはエアロゾルの成分は、迅速に基板表面または基板表面近傍での化学反応に参加し、所望のフィルムを蒸着させる。

【0037】もう一つの態様においては、超臨界流体に溶解する一種またはそれ以上の試薬は、所望のフィルムを形成するのに適当な化学量論比で共に溶けており、この溶解物が次に固体化される。この固溶体を次に溶液タンク14におき、そこでこの固溶体は超臨界流体に溶解し、超臨界溶液を生成するのに適当な化学量論比で試薬を溶出する。

【0038】蒸着フィルムの蒸着速度あるいは質、例えば物理的性質等を変えるために種々の工程条件が制御される。例えば、蒸着フィルムの蒸着速度や質を変えるた

めに、超臨界溶液のレストリクターノズルからの流量率および／または超臨界流体溶液の圧力を変えたりする。蒸着フィルムの蒸着速度あるいは質を変えるために、基板の温度または蒸着室の温度も変えたりする。さらに、蒸着フィルムの蒸着速度および／または質を変えるために、溶質の濃度も変える。超臨界流体溶液の温度を変えることによって、試薬の溶解度が変わり、それによって蒸着速度が影響を受ける。この点、溶液の圧力の変化は、試薬の溶液中の溶解度に影響を及ぼす。蒸着フィルムの粒状度に変化をもたらすために、放出室の圧力を変えることもできる。

【0039】上述の装置を使うにあたって、別の溶媒が溶液タンク内に移動し、試薬、例えば金属キレート、の溶液を望ましくない程度に希釈すると問題が発生する。この問題は幾つかの方法によって解決される。例えば、混合金属化合物の生成において、所望の金属を正しい化学量論比で含有する金属キレートポリマーが試薬前駆体化合物として使用されるであろう。もしこのポリマーが超臨界流体溶媒にほんのわずかに溶解し、この溶液が飽和濃度に保持されるならば、実質的にすべてのポリマーが溶解するまでキレートポリマーの濃度は一定であるだろう。この点において、注目すべきは超臨界流体の温度および／または圧力を変えることによってポリマーの溶解度を容易に変えることが可能であるという点である。もう一つの方法は、混合金属酸化物フィルムを形成するための金属用前駆体として働く金属キレートが、超臨界流体溶媒へのキレートの溶解度を増加するための変性剤として働くメタノール等の溶媒液に溶解する。次に、例えば非常にコンスタントな流量率を有する高圧液体クロマトグラフィ計量ポンプを使用して、メタノール溶液と超臨界流体溶媒を混合する。この後者の方法は、次の点で本発明の方法の利点を損なわない。すなわち、メタノール溶液は、通常の液体の蒸発によって形成されるより小さくかつ均質な蒸気またはエアロゾル粒子を生成する超臨界流体溶媒と混合されるのである。

【0040】第三の態様においては、金属キレートまたは他の試薬を液体に溶解し、この液体を次に臨界圧力以上に加圧し、臨界温度以上に加熱された導管またはレストリクターに送り出す。本態様において使用する際には、*n*-ペンタンは特に好適な溶媒である。というのは、*n*-ペンタンは室温において液体であるが、臨界温度は熱的に不安定な試薬を使用する程十分に低いからである。

【0041】さらに、 $Y(thd)_3$ 、 $Ba(thd)_2$ および $Cu(thd)_2$ のような *Y*、*Ba*、*Cu* のキレート、テトラメチルヘプタンジオンキレートは、十分に *n*-ペンタンに溶解し、 $Y-Ba-Cu-O$ 薄膜を形成する本発明の方法を首尾よく実施する。

【0042】図2は、本態様での使用に適した装置の系統図を示している。図2に関して説明すると、流体溶液

タンク40は、一種またはそれ以上の試薬が溶解している流体溶液を供給するためのものである。この流体溶液は、臨界圧力以上に加圧されて超臨界流体ポンプ42によって蒸着室44に送られる。この流体溶液は、粒子用フィルター46と圧力調整器48を通り、継続的に循環される。この圧力調整器は、レストリクター50において圧力を臨界圧力以上に一定に保ち、余分な溶液を溶液タンクに戻す。もう一つの粒子フィルター52は、供給ライン内におかれ、レストリクター加熱器54はもし必要ならば設置する。蒸着室には、基板56と任意に加熱器58を置く。

【0043】本発明の好ましい態様においては、本発明の方法によって形成された蒸着フィルムが蒸着室にある間に酸化剤、酸化プラズマ等に暴露することによってさらに酸化される。さらに、蒸着フィルムは、高温下で水蒸気に暴露される。当業者には明らかなように、このような酸化処理の程度は、蒸着フィルムに必要とされる性質あるいは使用目的によって異なる。

【0044】本発明の方法は、数多くの用途での使用に適した薄膜の形成に有用である。本発明の方法は、種々の組成を有する金属薄膜の供給に使用される。例えば、電子装置用の銅の薄膜、X線機械のターゲットに使用されるタングステンの薄膜等がその際だった例である。本発明によって種々の混合金属酸化物薄膜もまた生成され、それらはガス検知器、断熱剤、絶縁体等の種々の用途に使用される。好ましい態様においては、本発明の方法により混合金属酸化物高温超伝導化合物の薄膜が供給される。本発明により生成された超伝導化合物の薄膜は、多くの重要な用途を有している。例えば超伝導量子干渉デバイス、電子回路および電子デバイスで使用される超伝導相互接続器およびゲート、超伝導送電線等

【0045】超伝導体薄膜を生成するための既知の方法の多くは、少なくとも異なった三種の供給源である金属を使用し、酸素をその物質に装入するために後焼きなまし工程を必要とする。例えば、 β -ジテトネート金属キレートのようなY、BaおよびCuを含有する有機金属化合物が例としてあげられるが、この様な三種の異なった供給源を有する気体が酸素または水の存在下高品質基板と接触すると、これらの化合物は反応して化学蒸着により超伝導体薄膜を形成する。参考のため本文中に引用するが、この方法は、シーバースの同時出願の米国特許出願第07/134,251明細書に詳しく述べられている。しかし、異なった三種の供給源を有する金属から得られる有機金属化合物の分配率を正しい化学量論比で厳密にコントロールし、高品質の超伝導体を形成することは困難である。本発明の方法によればこの問題は解決され、三種の有機金属化合物は所望の比率で一つの溶媒すなわち超臨界流体に溶解可能である。この超臨界流体からエアロゾル蒸気が形成される。

【0046】このように、本発明の方法によると、所望のフィルムを生成するにあたって化学量論比は厳密に制御される。このことは、混合金属酸化物物質を形成するにあたって、既知の方法に対して非常に優れた点である。この点において、金属の化学量論比を厳密に制御することは、超伝導体薄膜を製造するためだけではなく様々な他の物質および用途においても望ましいことである。

【0047】本発明の方法を用いてY-Ba-Cu-O薄膜を生成する際、超臨界流体溶媒として非水性 N_2O または CO_2 、試薬として β -ジテトネート金属複体を使用するのが有利であろう。超臨界 N_2O および CO_2 の非水性溶液は、蒸着フィルムに表面腐蝕を起こす可能性のある水蒸気の濃度を減少させるという点で使用に好都合である。また、 CO_2 よりむしろ超臨界 N_2O を使用する方が、バリウム(I I)と反応して $BaCO_3$ を生成する CO_2 の量を減少させる。結晶粒界における極微量の $BaCO_3$ が臨界電流を減少させることが可能であり、それゆえに CO_2 の存在が $BaCO_3$ 不純物を分解するためにより高い処理温度を必要とする。さらに、 N_2O は、酸素をあらためて添加しなくとも、高温下で β -ジテトネート金属複合物を十分に酸化することのできる強酸化剤である。また、 N_2O は、わずかに極性を示す超臨界流体であるので、容易に合成および重合できるクエン酸塩やEDTAの金属複合物のような非揮発性極性キレートによりよく溶解させることになる。

【0048】本発明の方法を用いたY-Ba-Cu-O超伝導フィルムの製造にあたって、プラズマ補助法によって、アニール処理を施さなくとも、約400℃の温度で高品質のフィルムが生成される。電子工業において使用されるフィルムの製造にとってこのように低い温度での蒸着は非常に好都合である。というのは、低温での蒸着によって、シリコンのような半導体基板をシリコンと超伝導蒸着フィルムとの間に相互拡散を起こさずに使用することができるからである。

【0049】本発明のもう一つの態様において、超臨界流体溶液の迅速な膨張の結果得られる蒸気またはエアロゾルは、余分な酸素の存在下、マイクロ波または高周波により励起されたプラズマ放電を通過させて、化学反応及びフィルムの蒸着を誘起する。余分な酸素によってキレートの分解および酸素、例えば、 O_2 、Oおよび/またはO⁻イオンの生成が完璧となる。プラズマは、例えばY(thd)₂等のY、BaおよびCuを含有するイオンを作りだし、それらが反応して所望のフィルムの蒸着が起こる。

【0050】

【実施例】本発明の方法について、実施例を挙げて説明する。

【実施例1】本実施例では、本発明の方法と前記図に示されたような装置を使用して、Y、BaおよびCuの混

合金属酸化物フィルムを形成した。より詳しくは、 $Y(t h d)_3$ 、 $Ba(t h d)_2$ または $Ba_5(t h d)_9(H_2O)_3(OH)$ 、および $Cu(t h d)_2$ の金属複合物をそれぞれ1.00、2.00、3.00ミリモルの濃度でn-ペンタンに溶解し、化学量論比1Y:3Ba:3Cuの溶液を生成した。ミルトン・ロイ高压液体クロマトグラフィポンプで、この金属キレート溶液を1400psiまで加圧した。このようにして得られた溶液を210℃に加熱し、内径25ミクロン、長さ2.5cmの溶融シリカ毛管レストリクターから放出した。この溶液を、水銀柱約200ミクロンの圧力を有する蒸着領域へと放出した。

【0051】金属キレートは、700℃に加熱された基板表面または基板表面近傍で分解して、Y、BaおよびCuの金属鏡面状フィルムを形成した。このフィルムを電子顕微鏡で見ると、10,000倍の倍率で目に見える粒状度は零であった。X線発光分光計を使った結果、YとBaとCuの原子比は、1.0Y:1.8Ba:4.2Cuであった。フィルムの厚さが非常に薄いため、強力なSi発光によりYとBaのX線発光バンドは弱まってしまった。このことにより、3Cuという理想的な銅の比率に対して見掛け上の測定値の矛盾点が説明できた。

【0052】【実施例2】実施例1と同様の方法でフィルムを作成し、次に温度700℃圧力200μmHgで1時間、酸素プラズマにより蒸着フィルムを酸化させた。得られたフィルムは超伝導温度において、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の非常に薄いバルク超伝導体にみられたのと同様な抵抗の低下を示した。

【0053】【実施例3】本実施例においては、図3で示した装置を使用した。図3について述べると、タンク12からの固体を超臨界流体ポンプ10に供給した。このポンプが超臨界流体を加圧した。次に、固溶体状の試薬62の混合物が入っている溶液小室60に超臨界流体を供給した。超臨界流体が溶液小室60を通過すると、固溶体62の一部が超臨界流体に溶解し、試薬の超臨界溶液を生成した。

【0054】このようにして得られた超臨界溶液をレストリクターノズル64を通過させて蒸着室66へと送った。レストリクターノズル64はプロテクター68を有している。蒸着室66には、加熱手段72上に基板70が配置されている。図3に示した装置は、加熱溶液輸送管路を必要とせず、上述のレストリクタープロテクタがレストリクターの温度を一定に保つ働きをしており、それゆえに基板加熱器による放射加熱のような熱移動の問題が最少限に抑えられている。図3の装置を使用して、 $Y(t h d)_3$ の固溶体を徐々に超臨界 N_2O に溶解し、この溶液を蒸着領域に放出することによって金属イットリウムフィルムを生成した。得られた溶液はレストリクターを通して140℃で放出した。

【0055】誘起された化学反応によって、687℃の温度に加熱されたシリコン基板上にイットリウムのフィルムが蒸着した。蒸着フィルムのX線発光顕微鏡写真によると、イットリウムは非常に均一に分布しており、塊や不連続面はまったく観察されなかった。

【0056】【実施例4】本実施例においては、圧力1 Torrに保持した蒸着室内において、真空ポンプで高周波誘起プラズマ(13.5MHz、350ワット)中に超臨界流体溶液を膨張させている間、基板の加熱のために赤外線加熱器を使用した。それ以外は実施例3で述べた装置を使用して薄膜の蒸着を行った。

【0057】固溶体は、 $Y(t h d)_3Ba_5(t h d)_9(H_2O)_3(OH)$ 及び $Cu(t h d)_2$ の溶融混合物を有しており、その混合物の化学量論比は1Y、2Ba、3Cuであった。固溶体は徐々に超臨界 N_2O に溶解してプラズマ中に放出される溶液を形成し、赤外線加熱器で約500℃に加熱されたシリコン基板上にイットリウム、バリウム及び銅を含む混合金属酸化物フィルムを形成した。

【0058】上述の実施例は、本発明の具体的な態様を例証するために示されたものであり、本発明の方法を限定する意図を有したものではない。これまでに述べた以外の本発明の範囲内における態様及び利点は、当業者には明らかであろう。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、超臨界流体と化学的気相蒸着法を組み合わせることにより、基板上に所望の物質のフィルムを蒸着するための改良された方法が提供される。本発明の方法によれば、(1)非揮発性または揮発性試薬が用いられるが、蒸着工程中でのこれらの試薬の制御が改良されること、(2)低い温度と高速度で蒸着させることができ、蒸着フィルムが基板中に拡散したり、基板物質が蒸着フィルム中に拡散するのが防止ないしは抑制されること、(3)超電導体、絶縁体、触媒、保護皮膜、光学フィルム等の薄膜を蒸着させること、などができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の方法を実施するのに適した第一装置の概略図である。

【図2】図2は、本発明の方法を実施するのに適した第二装置の概略図である。

【図3】図3は、本発明の方法を実施するのに適した第三装置の概略図である。

【符合の説明】

10 超臨界流体ポンプ

12 溶媒タンク

14 溶液タンク

16 試薬タンク

17 管路

18 レストリクターオリフィス

(10)

特開平4-228574

17

18

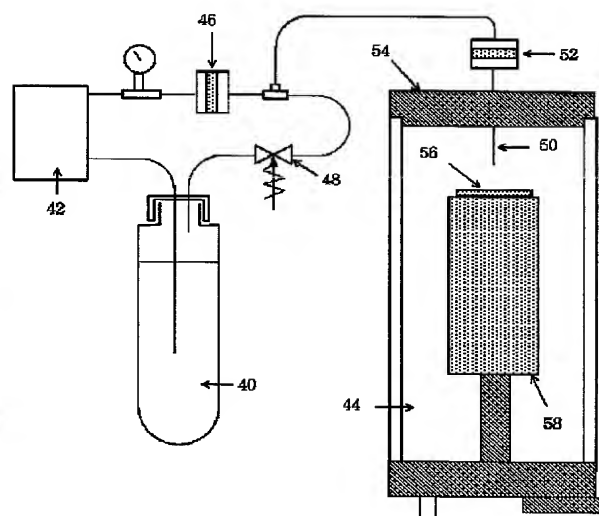
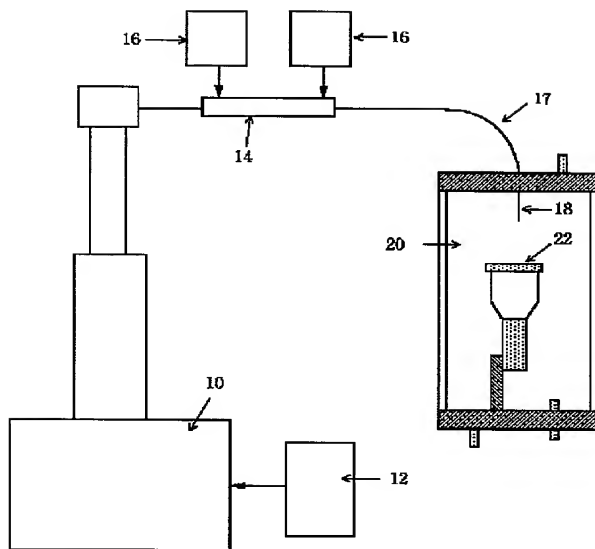
- 20 蒸着室
- 22 基板
- 40 流体溶液タンク
- 42 超臨界流体ポンプ
- 44 蒸着室
- 46 粒子用フィルター
- 48 圧力調整器
- 50 レストリクター
- 52 粒子用フィルター
- 54 レストリクター加熱器

- 56 基板
- 58 加熱器
- 60 溶液小室
- 62 固溶体
- 64 レストリクターノズル
- 66 蒸着室
- 68 プロテクター
- 70 基板
- 72 加熱手段

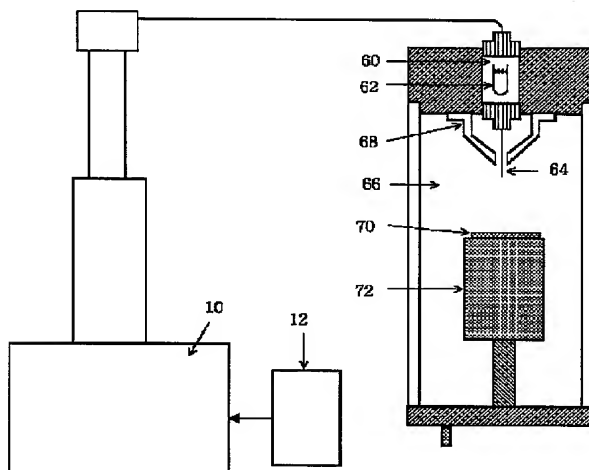
10

【図1】

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ブライアン エヌ ハンセン
 アメリカ合衆国 80303 コロラド州、ボ
 ウルダー、アイゼンハワー 1510